

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 460 925

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 79 17827

(54) Procédé de préparation directe d'aldéhyde bêta-méthylthiopropionique.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 07 C 149/14.

(22) Date de dépôt..... 10 juillet 1979.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 5 du 30-1-1981.

(71) Déposant : Société dite : RHONE-POULENC INDUSTRIES, résidant en France.

(72) Invention de : Yves Komorn et Ghislain Schwachhofer.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Jean-Marie Cazes, Rhône-Poulenc, service brevets chimie et polymères,
BP 753, 75360 Paris Cedex 08.

PROCEDE DE PREPARATION DIRECTE D'ALDEHYDE
BETA-METHYLTHIOPROPIONIQUE

5 La présente invention concerne un procédé de préparation directe d'aldéhyde bêta-méthylthiopropionique. Elle concerne plus particulièrement un perfectionnement à la préparation d'aldéhyde bêta-méthylthiopropionique par réaction de méthylmercaptan et d'un mélange gazeux contenant
10 de l'acroléine résultant de l'oxydation catalytique du propylène par l'air en présence d'eau.

 On connaît, dans l'art antérieur, le brevet français 75.20183, publié sous le numéro 2 314 917 qui décrit un procédé de préparation d'aldéhyde bêta-méthylthiopropionique à partir de méthylmercaptan et d'un mélange gazeux contenant de l'acroléine résultant de l'oxydation catalytique du propylène. Selon ce procédé, dans un premier stade le mélange gazeux brut issu du réacteur d'oxydation est envoyé dans une colonne d'absorption où l'acide acrylique contenu
15 dans le mélange gazeux est éliminé ; dans un second stade, le mélange gazeux ne contenant plus d'acide acrylique est condensé de façon à éliminer l'eau qu'il contient. Après cette double élimination de l'acide acrylique et de l'eau, le mélange gazeux contenant l'acroléine absorbée dans
20 l'aldéhyde bêta-méthylthiopropionique est mis en réaction avec du méthylmercaptan pour donner de l'aldéhyde bêta-méthylthiopropionique.

 Le principal inconvénient de ce type de procédé est que lors de l'opération de condensation destinée à éliminer
30 l'eau contenue dans le mélange gazeux, il est matériellement impossible de ne pas condenser simultanément une partie de l'acroléine contenue dans le mélange gazeux. On obtient alors une solution aqueuse contenant de 10 à 20 % de l'acroléine formée lors de l'oxydation du propylène.

35 Il devient nécessaire pour ne pas perdre cette quantité appréciable d'acroléine de la séparer de la solution aqueuse préférentiellement par distillation et de la réintroduire dans le troisième stade évoqué plus haut c'est-à-dire au stade de la réaction du méthylmercaptan avec l'acroléine.

Cette séparation et cette réintroduction impliquent un isolement donc la présence d'une masse d'acroléine pratiquement pure, ce qui contrarie l'esprit général du procédé qui a pour but de préparer l'aldéhyde b β -méthylthiopropionique sans isoler intermédiairement l'acroléine. Ceci est, en effet, d'une grande importance pratique, surtout à l'échelle industrielle, car l'homme de l'art sait bien que l'acroléine est un produit toxique dont la manipulation présente de nombreux risques et qui a été la source de nombreux accidents très dommageables pour l'environnement.

De plus, la réintroduction d'un flux d'acroléine concentrée annexe au flux gazeux dilué, dans l'étape de réaction avec le méthylmercaptan est rendue complexe par le fait que selon la demande de brevet mentionnée ci-dessus, il est impératif d'opérer à une valeur de la stoechiométrie acroléine méthylmercaptan très stricte : en effet, la concentration d'hémithioacétal doit être en permanence comprise entre 0 et 1 %, la valeur 0 étant exclue.

La présente invention a pour but de supprimer cette étape où l'acroléine se trouve pratiquement pure sous forme liquide tout en obtenant un rendement élevé en aldéhyde b β -méthylthiopropionique par rapport à l'acroléine contenue dans le courant gazeux brut, issu du réacteur d'oxydation du propylène.

L'invention a donc pour objet un procédé de préparation directe d'aldéhyde b β -méthylthiopropionique selon lequel, dans une première étape, on élimine l'acide acrylique contenu dans le courant gazeux brut issu de la réaction d'oxydation catalytique du propylène par l'air par absorption dudit courant gazeux brut dans l'eau ou dans un solvant ; dans une deuxième étape, on élimine l'eau contenue dans le flux gazeux issu de la première étape par condensation dudit flux ; et, dans une troisième étape, on met en réaction le mélange gazeux issu de la deuxième étape avec du méthylmercaptan pour former l'aldéhyde b β -méthylthiopropionique, caractérisé en ce que l'on vaporise partiellement le mélange liquide issu de la deuxième étape contenant prin-

5 cipalement de l'eau et de l'acroléine de façon à obtenir une phase gazeuse contenant pratiquement toute l'acroléine et une phase liquide ne contenant pratiquement pas d'acroléine et en ce que l'on recycle ladite phase gazeuse contenant pratiquement toute l'acroléine dans ledit flux gazeux issu de la première étape d'absorption, avant la deuxième étape de condensation.

10 L'oxydation catalytique du propylène par l'air peut être effectuée selon les divers procédés bien connus dans l'art antérieur. On peut, en particulier, faire passer dans un réacteur tubulaire, contrôlé en température par un fluide caloporteur, contenant un catalyseur à base d'oxydes de cobalt, de molybdène, de fer et de bismuth (un tel cata-
15 lyseur est décrit dans la demande de brevet français 76.27531 publiée sous le numéro 2 364 061) un mélange de propylène, d'air et d'eau.

Quel que soit le procédé utilisé, le courant gazeux issu du réacteur d'oxydation contient comme principaux
20 produits condensables de l'acroléine, de l'eau et de l'acide acrylique.

L'eau et l'acide acrylique doivent être éliminés pour éviter les réactions de dégradation qui conduisent à une diminution considérable du rendement en aldéhyde bêta-
25 méthylthiopropionique.

Pour éliminer l'acide acrylique, on peut faire passer, d'une manière connue en soi, le courant gazeux issu du réacteur d'oxydation dans une colonne d'absorption alimentée en eau (comme décrit dans le brevet français 1 393 175)
30 ou par un solvant tel que le tributylphosphate (comme cela est décrit dans le brevet français 1 558 432) ou le mélange biphényle et oxyde de phényle par exemple (brevet français 2 146 386).

La solution d'acide acrylique peut être ensuite traitée
35 pour récupérer l'acide acrylique pur comme décrit dans la demande de brevet européen n° 110.

Cette opération d'élimination de l'acide acrylique étant effectuée, on élimine l'eau, d'une façon également connue en soi, en condensant à basse température le flux

gazeux issu de la colonne d'absorption précédente. La température de sortie du ou des condenseurs utilisés est avantageusement comprise entre 0 et 10°C.

- 5 Selon une première caractéristique de l'invention, le mélange liquide issu de l'étape de condensation, mélange qui contient essentiellement de l'eau et de l'acroléine, est soumis à une vaporisation partielle. On entend par "vaporisation partielle", au sens de la présente invention, 10 une séparation en deux phases : une phase aqueuse ne contenant plus d'acroléine et une phase gazeuse contenant la totalité de l'acroléine qui a été condensée dans l'étape de condensation.

- Selon une deuxième caractéristique de l'invention, la 15 phase gazeuse obtenue comme décrit ci-dessus est recyclée dans le flux gazeux issu de la première étape d'absorption de l'acide acrylique avant son entrée dans le ou les condenseurs.

- On effectue préférentiellement la vaporisation partielle- 20 le à une température comprise entre environ 70°C et environ 130°C sous une pression comprise entre environ 0,8 bar et environ 3 bars absolus.

- Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, on effectue la vaporisation partielle du mélange liquide 25 obtenu après condensation dans un appareil de "distillation-flash" bien connu en lui-même qui assure avec un temps de séjour court une distillation correspondant à un seul étage théorique.

- Selon un deuxième mode de réalisation particulier de 30 l'invention, on effectue la vaporisation partielle du mélange liquide dans un appareil de distillation d'épuisement c'est-à-dire dans une colonne de distillation où l'alimentation liquide se fait dans la partie supérieure, les étages inférieurs épuisant le mélange en acroléine.

- 35 Selon un troisième mode de réalisation particulier de l'invention, on utilise un appareil de stripping par un gaz. On peut, par exemple, alimenter le mélange liquide en tête d'une colonne au bas de laquelle on introduit un

gaz chauffé (azote ou vapeur d'eau par exemple).

Selon un quatrième mode de réalisation particulier de l'invention, on peut utiliser un évaporateur à couche mince, rotatif ou non.

Il est clair pour l'homme de l'art que l'invention s'étend également au cas où on utilise en série toute combinaison des quatre dispositifs décrits ci-dessus.

Selon l'invention, on obtient donc en sortie de l'appareil de vaporisation partielle, une solution aqueuse ne contenant plus d'acroléine. On a ainsi évité tout stockage et toute manipulation d'acroléine sous forme concentrée et liquide.

Le mélange gazeux issu du ou des condenseurs est ensuite mis en réaction, d'une façon connue en soi, avec le méthylmercaptan. On peut opérer comme décrit par exemple dans la demande de brevet français 75.20183 précitée, c'est-à-dire en opérant comme suit : on introduit le mélange gazeux issu du ou des condenseurs en bas d'une colonne d'absorption alimentée en tête par de l'aldéhyde bêta-méthylthiopropionique. Le mélange de sortie de cette colonne (acroléine absorbée dans l'aldéhyde bêta-méthylthiopropionique) arrive dans un réacteur où sont introduits le méthylmercaptan et le catalyseur (triéthylamine par exemple). Une partie de l'aldéhyde bêta-méthylthiopropionique produit est soutirée, l'autre étant après refroidissement recyclée en tête de la colonne d'absorption d'où sont éliminés au sommet les gaz résiduels. Selon la demande 75.20183, on maintient dans le milieu réactionnel une concentration en hémithioacétal intermédiaire comprise entre 0 (0 exclu) et 1 %.

Il est clair que l'invention s'applique au cas où le mélange gazeux issu du ou des condenseurs serait mis en réaction avec le méthylmercaptan selon un procédé différent de celui qui vient d'être décrit.

Les exemples suivants qui se réfèrent à la figure jointe illustrent plus complètement l'invention. Il va sans dire que ces exemples ne sauraient en aucune façon

constituer une limitation de l'invention.

Exemple 1

5 Cet exemple illustre l'invention sur une opération isolée de vaporisation partielle à partir d'un condensat initial.

L'effluent gazeux 1 provenant de la réaction d'oxydation catalytique du propylène par l'air en présence d'eau a la composition suivante (en moles) :

10	- gaz inertes	547
	- eau	395
	- acroléine	49,6
	- acide acrylique	6
	- acétaldéhyde et divers	2,4

15 Cet effluent qui est à une température de 350°C est envoyé dans la colonne d'absorption A alimentée en 2 par du tributylphosphate à une température de 50°C. On recueille en 3 une solution d'acide acrylique et de tributylphosphate contenant des traces d'eau et d'acroléine.

20 Le flux gazeux 4 qui sort en tête de la colonne A à 80°C a la composition suivante :

	- gaz inertes	547
	- eau	392
	- acroléine	49,2
25	- acide acrylique	0,06
	- acétaldéhyde et divers	2

et est introduit dans un condenseur B où il est refroidi à 0°C.

30 Selon l'art antérieur le mélange liquide issu du condenseur était récupéré en 6 et traité séparément afin de récupérer l'acroléine qu'il contenait. Le mélange gazeux 10 était envoyé directement à l'étape de réaction avec le méthylmercaptan. Les compositions de ces deux mélanges sont données dans le tableau 1 suivant :

35	<u>TABLEAU 1</u>	
	6	10C
	0	547
	389,7	2,3
	7,2	42

- gaz inertes	0	547
- eau	389,7	2,3
- acroléine	7,2	42

7

- acide acrylique 0,06 0
- acétaldéhyde et divers 0,5 1,5

5 Le perfectionnement apporté par le procédé selon l'invention consiste à introduire le mélange liquide 6 par la ligne 5 dans l'appareil C constitué ici par deux étages de distillation flash travaillant respectivement à des températures de 97° et de 100°C sous pression atmosphérique.

10 Cette vaporisation partielle en 2 étages fournit d'une part un ensemble de deux phases gazeuses qui, réunies, forment le mélange 7 destiné à être recyclé en amont du condenseur B, et d'autre part une phase liquide 8 aqueuse ne contenant que des traces d'acroléine, d'acide acrylique
15 et de divers, selon les compositions données dans le tableau 2 :

TABLEAU 2

	6	7	8
- gaz inertes	0	0	0
20 - eau	389,7	102,5	287,2
- acroléine	7,1	7,15	0,05
- acide acrylique	0,06	-	0,06
- acétaldéhyde et divers	0,5	-	0,5

Si on conduit simultanément dans un processus continu
25 la condensation, la vaporisation partielle et le recyclage en amont du condenseur B, il est clair qu'un équilibre s'établira autour d'une quantité permanente et constante d'acroléine condensée puis revaporisée plus concentrée tandis que la quasi totalité de l'acroléine produite et
30 arrivant par la ligne 4 demeurera à l'état gazeux dans le flux de sortie 10 allant à la réaction avec le méthylmercaptan.

De plus selon l'invention, il n'y a plus d'acroléine à séparer sous forme liquide et concentrée, exigeant une
35 mise en réaction complémentaire avec le méthylmercaptan. En effet, selon l'art antérieur, l'acroléine condensée avec l'eau était récupérée de façon conventionnelle, c'est-à-dire généralement par distillation, ce qui four-

5

Exemple 2

10

15

25

TABLEAU 3

30

35

On constate que 99,5 % de l'acroléine engagée par la ligne 4 est recueillie à l'état vapeur dans la ligne 10, dans le mélange gazeux introduit dans la colonne d'absorption D.

La comparaison de la composition de la ligne 10 du tableau 1 de l'exemple 1 (art antérieur) et de la composition de la ligne 10 du tableau 3 ci-dessus (invention) montre clairement l'avantage apporté par le procédé de l'invention (42 moles d'acroléine gazeuse sont présentes dans le courant 10 de l'art antérieur alors que 49,2 le sont dans le courant 10 de l'invention pour la même quantité d'acroléine présente dans la ligne 4).

L'aldéhyde bêta-méthylthiopropionique obtenu selon le procédé de l'invention est utile, notamment, en tant que produit intermédiaire pour la synthèse de la méthionine utilisée pour l'alimentation animale.

REVENDICATIONS

1) Procédé de préparation directe d'aldéhyde bêta-méthylthiopropionique selon lequel, dans une première
5 étape, on élimine l'acide acrylique contenu dans le courant gazeux brut issu de la réaction d'oxydation catalytique du propylène par l'air par absorption dudit courant gazeux brut dans l'eau ou dans un solvant ; dans une deuxième étape, on élimine l'eau contenue dans le flux gazeux
10 issu de la première étape par condensation dudit flux ; et dans une troisième étape, on met en réaction le mélange gazeux issu de la deuxième étape avec du méthylmercaptan pour former l'aldéhyde bêta-méthylthiopropionique, caractérisé en ce que l'on vaporise partiellement le mélange
15 liquide issu de la deuxième étape contenant principalement de l'eau et de l'acroléine de façon à obtenir une phase gazeuse contenant pratiquement toute l'acroléine et une phase liquide ne contenant pratiquement pas d'acroléine et en ce que l'on recycle ladite phase gazeuse contenant
20 pratiquement toute l'acroléine dans ledit flux gazeux issu de la première étape d'absorption, avant la deuxième étape de condensation.

2) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'on vaporise partiellement ledit mélange liquide
25 issu de ladite deuxième étape à une température comprise entre 70°C environ et 130°C environ.

3) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'on vaporise partiellement ledit mélange liquide issu de ladite deuxième étape à une pression comprise
30 entre environ 0,8 bars et environ 3 bars.